19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Offenlegungsschrift

29 26 095

Aktenzeichen:

P 29 26 095.5

Ø Ø

43

Anmeldetag:

28. 6.79

Offenlegungstag:

6. 3.80

(3) Unionspriorität:

. 139 139 39

21. 8.78 Japan P 101559-78

Bezeichnung:

Puder-Aerosol-Zusammensetzung

Anmelder:

Toyo Aerosol Industry Co., Ltd., Tokio

Vertreter:

Boehmert, A., Dipl.-Ing.; Hoormann, W., Dr.-Ing.;

Goddar, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte; Stahlberg, W.J.H.;

Kuntze, W.-D.; Rechtsanwälte; 2800 Bremen

7

Erfinder:

Shinozawa, Takahiro, Tokio

TX 1061

ANSPRÜCHE

1. Puder-Aerosol-Zusammensetzung, hergestellt durch Mischen von 5 bis 60 Gew.-% mindestens einer hydrophoben, gepulverten Substanz mit einem pH-Wert im Bereich von 5 bis 9; 5 bis 80 Gew.-% eines 1 bis 7 C-Atome aufweisenden Alkohols und 5 bis 80 Gew.-% Wasser mit 5 bis 40 Gew.-% eines Treibmittels

geringeren spezifischen Gewichts als das der Suspension.

- 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension außerdem geeignete Mengen von zumindest einem Heilmittel und/oder zumindest einem Hilfsstoff aufweist.
- 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe gepulverte Substanz der Suspension zu zwischen 20 und 30 Gew.-% bevorzugt suspendiert wird.
- 4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekemzeichnet, daß die hydrophobe Substanz aus der Gruppe bestehend aus Talkum, Celit, Kaolin, rotes Oxid, Reisstärke, Bentonit und Aluminiumstearat ausgewäht ist.

- 5. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobe gepulverte Substanz eine Partikelgröße zwischen 70 bis 325 Mesh aufweist.
- 6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol zu der Suspension in
 einer Menge von zwischen 25 bis 35 Gew.-% zugesetzt
 wird.
- 7. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol entweder 95 vol.-%iger Ethylalkohol oder Isopropylalkohol ist.
- 8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser zur Suspension in einer Menge von 30 bis 40 Gew.-% zugesetzt wird.
- 9. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Heilmittel aus der Gruppe bestehend
 aus Aluminiumchlorid, Ethylsalicylat, Hydrocortison,
 Aluminiumchlorohydroxid, Cortisonsulfat, Zinkundecenat
 und Menthol, und der Hilfsstoff ein keimtötendes
 Mittel oder ein Erweichungsmittel für das Heilmittel ist.
- 10. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension eine Viskosität im Bereich zwischen 50 bis 1000 cps und einen pH Wert im Bereich von 5 bis 9aufweist.
- 11. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Zu-

sammenmischen von bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% des Treibstoffes mit bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% der Suspension hergestellt wird.

12. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel entweder ein verflüssigter Kohlenwasserstoff oder Dimethyläther ist.

BOEHMERT & BOEHMERT

ANWALTSSOZIETÄT

Boehmert & Boehmert, Postfach/P. O. Box 107127, D-2800 Bremen 1

An das

Deutsche Patentamt

2 München 8000

PATENTANWALT DR.-ING. KARL BOEHMERT (1933-1973) PATENTANWALT DIPL-ING. ALBERT BOEHMERT, BREMEN RECHTSANWALT WILHELM J. H. STAHLBERG, BREMEN PATENTANWALT DR.ING. WALTER HOORMANN, BREMEN PATENTANWALT DIPL.-PHYS. DR. HEINZ GODDAR. BREMEN PATENTANWALT DIPL.-ING. EDMUND F. EITNER, MÜNCHEN RECHTSANWALT WOLF-DIETER KUNTZE, BREMEN

Ihr Zeichen Your ref.

Neuanmeldung

the Schreiben vom

Your letter

Bremen. Feldstraße 24

TX 1061

Unser Zeichen

Our ref.

27. Juni 1979

TOYO AEROSOL INDUSTRY CO., LTD., 28-24, Tamagawa 2-chome, Oota-ku, Tokyo, Japan Puder-Aerosol-Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine Puder-Aerosol-Zusammensetzung.

Aerosolprodukte, die aus suspendiertem, gepulverten. Material zusammen mit einem Hauptagen sund Hilfsagentien bestehen, wobei ein verflüssigtes Freon-Gas für Sprühzwecke eingesetzt wird, sind allgemein bekannt und schließen Antitranspirantien, Wasserekzem-Heilmittel, Trockenshampoo, Babypuder etc. ein. Die bisher bekannten Produkte haben eine große Tendenz, zu fliegen und haften nur sehr langsam an der Haut, weiterhin besitzt das verflüssigte Freongas eine Agglomerations-

85

030010/0625

Büro Bremen / Bremen Office: Postfach / P. O. Box 10 71 27 Feldstraße 24, D-2800 Bremen 1 Telephon (0421) '7 40 44 Telekopierer / Telecopier: Rank Xerox 400 Telegr. / Cables: Diagramm Bremen Teley: 244 958 hopat d

Konten / Accounts Bremen: Bremer Bank, Bremen (BLZ 290 800 10) 100 1449 Deutsche Bank, Bremen (BLZ 290 700 50) 111 2002 PSchA Hamburg (BLZ 200 100 20) 1260 83-202 Büro München / Munich Office: Postfach / P. O. Box 14 01 08 Schlotthauerstraße 3 D-8000 München 5 Telephon: (089) 65 23 21 Telegr. / Cables: Telepatent München Telex: 523 937 jus d (code: forbo)

tendenz, wenn hydrophobes Puder in ihm suspendiert wird.

Dadurch ist es schwierig, einen hohen Anteil eines derartigen Puders zuzumischen. Konsequenterweise ist es demnach nach dem Stand der Technik nur möglich, gepulverte Substanz und Dispergens zwischen

O,5 bis 10 Gew.-% der Gesamtmenge zuzugeben, außerdem ist es notwendig, verflüssigtes Freongas zu mehr als 80 Gew.-% der Gesamtmenge zu verwenden, wodurch ein hoher Preis des resultierenden Produktes zustandekommt.

Abgesehen von den hohen Kosten, die durch das verflüssigte Freongas als Treibmittel verursacht werden, weisen die bekannten Puder-Aerosole eine abkühlende Wirkung auf, wodurch manchmal Frostbeulen, Entzündungen oder ähnliches auf der Haut hervorgerufen werden. Außerdem sind einige Studien darüber veröffentlicht worden, daß die Verwendung von Freongas aus Gründen der Luftverschmutzung nicht wünschenswert ist.

Die Aufgabe der Erfindung besteht also darin, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden, insbesondere soll eine verbesserte Puder-Aerosol-Zusammensetzung hergestellt werden, die billig in der Herstellung, das Kältegefühl und Auftreten von Entzündungen auf der Haut minimalisiert, eine verbesserte Gebrauchssicherheit sicherstellt und auch zufriedenstellende Trocknungseigenschaften nach Adhäsion auf der Haut gewährleistet, während bei verminderter Flugtendenz ähnliche unerwünschte Eigenschaften des Produkts verhindert werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem durch

welches ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die Suspension aufweist.

Entsprechend der Erfindung kann das gewünschte Produkt sehr billig hergestellt werden, da verflüssigtes Kohlenwasserstoffgas, Dimethyläther oder ähnliches Treibmittel, wie oben beschrieben, verwendet wird, außerdem hat die Zugabe von Wasser den Effekt, daß eine herabgesetzte Entflammbarkeit sogar bei einem sehr leicht entflammbaren Treibmittel sichergestellt wird. Durch die Zugabe von Wasser absorbieren die hydrophoben Teilchen etwas Wasser und die Adhäsion dieser Teilchen auf der Haut wird verbessert. Dadurch ist es möglich, den Prozentsatz des wegen Abfallen/Wegfliegen nutzlos versprühten Aerosols zu reduzieren. Dadurch wird ein hervorragendes Gefühl bei der Anwendung erreicht und weiterhin das Produkt ökonomisch günstiger. Weiterhin wird, da das Wasser mit dem zum Pulver-System zugegebenen Alkohol mischt, dann, wenn das vollständig vermischte Alkohol-Wassergemisch aus der Düse gesprüht wird, das Verdampfen und Versprühen des Treibmittels das Alkohol-Wasser-Gemisch dazu veranlassen, bis zum Kontakt mit der Haut sehr schnell zu verdampfen, wodurch nur eine kleine Menge Wasser übrig bleibt, die für verbesserte Adhäsion notwendig ist. Dementsprechend werden die Partikel veranlaßt, in trockenem Zustand auf der Haut zu haften. Weiterhin absorbieren die Partikel leicht den Alkohol und das Wasser der Suspension, da der pH-Wert des Puders im Bereich von 5 bis 9 liegt, so daß sich die Teilchen zufriedenstellend in der Dispersion suspendieren und keinerlei Möglichkeit zur Agglomeratbildung gegeben ist. Die Gefahr des Verstopfens des Ventils und ähnliches, wird auf

diese Art und Weise umgangen und eine verbesserte Stabilität während der Herstellung, Lagerung etc. gewährleistet. Da die hydrophoben Partikel keine Tendenz zur Agglomeration haben, kann das Verhältnis Suspension : Treibmittel sehr hoch gewählt werden, d.h., es ist möglich, das Verhältnis der Suspension, die aus Alkohol, Wasser und hydrophobem Puder weniger als 95 Gew.-%, bevorzugt im Bereich zwischen 70 bis 80 Gew.-% zu Treibmittel von über 5%, bevorzugtim Bereich zwischen 20 bis 30 , und daß diese Proportionen Gew.-% zu wählen Puder-Aerosolzusammensetzung gewähreine stabile leisten. Mit einer derart hergestellten Zusammensetzung trägen Phänomene wie Präcipitation, Obenaufder hydrophoben schwimmen, Kondensation u.ä. Partikel und des Heilmittels sehr selten auf, sogar wenn die Zusammensetzung über einen langen Zeitraum stehengelassen wird. Obwohl leichte Präzipitationsphänomene abhängig von der Art und Herstellungsweise des hydrophoben Puders oder des einzusetzenden Heilmittels, hervorgerufen werden können, besteht keine Möglichkeit irgendwelcher schwerwiegenden Kondensationen, wie im Falle bekannter Zusammensetzungen, die verflüssigtes Freongas verwenden. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann durch ein-oder zweimaliges Aufschütteln

Die folgende Tabelle zeigt eine Serie von Beispielen. Die Arten der verschiedenen Zusammensetzungen, die in den Beispielen verwendet wurden, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

der Zusammensetzung leicht in den Zustand der uni-

formen Suspension zurückgebracht werden.

in einer Flüssigkeit abgehalten werden kann, welche z.B. Alkohol und Wasser, wie weiter unten beschrieben, ist. Im allgemeinen besitzt keine der oben beschriebenen Pulver-Arten einen pH-Wert von weniger als 4. Wenn der pH-Wert mehr als 10 beträgt, wird ein derartig hoher Alkalitäts-Grad erreicht, daß die Partikel zur Agglomeration neigen und manchmal Sekundär-Partikel bilden, wodurch die Spray-Öffnung verstopft wird und das Aufsprühen unmöglich gemacht wird. Dadurch ist eine derartige Substanz also ungeeignet zum Einsatz als erfindungsgemäße "gepulverte Substanz".

Für die Erfindung kann ein Alkohol mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden, insbesondere 95 Vol.-%iger Ethylalkohol, Isopropylalkohol etc..

Das gewünschte Heilmittel wird entsprechend der Anwendung des Puldersystems (Formulierung) ausgewählt und kann z.B. basisches Aluminiumchlorid, Methylsalicylat, Hydrocortison, Aluminiumchlorohydroxid, Cortisonsulfat, Zinkundecenat, Menthol usw. sein. Wenn notwendig, können als Hilfsstoffe Erweichungsmittel wie z.B. Lanolinalkohol oder Isopropyl-Myristat und/oder solche keimtötenden Agentien wie Hyamin # 1622 (Warenzeichen eines Produktes von Rohm und Haas, Philadelphia), Biosol (Isoprophylmethylphenol) (Handelsname eines Produktes der Osaka Kasei Co., Ltd.), etc., in der Wasser und Alkohol aufweisenden Flüssigkeit zusätzlich zum Pulver suspendiert werden. Wenn das Heilmittel und die Heilmittelhilfsstoffe sich in Pulverform befinden, können sie in kleinen Mengen eingesetzt werden, sogar wenn sie hydrophil sind.

Das Treibmittel kann z.B. verflüssigtes Kohlenwasser-

030010/0625

stoffgas, Dimethyläther oder ähnliches Gas aufweisen, welches ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die Suspension besitzt. Die Ursache dafür, daß ein verflüssigtes Gas mit niedrigerem spezifischem Gewicht als die Suspension verwendet werden sollte, liegt darin begründet, daß das Treibmittel über dem restlichen Inhalt des Aerosolbehälters angeordnet werden muß, um das Heraustreiben des Inhalts, der kein Treibmittel ist (d.h., die Suspension) durch das Treibrohr zu erleichtern.

Die Suspension wird hergestellt, indem in einem Homogenisierer 5 bis 60 Gew.-% (bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%) eines hydrophoben Pulvers mit einem pH-Wert von 5 bis 9 und einer Partikelgröße von 70 bis 325 Mesh, 5 bis 80 Gew.-% (bevorzugt im Bereich zwischen 25 bis 35 Gew.-%) Alkohol, der zwischen 1 bis 7 Kohlenstoffatome aufweist; 5 bis 80 Gew.-% (bevorzugt im Bereich von 30 bis 40 Gew.-%) Wasser, ein entsprechendes Heilmittel sowie Hilfsstoffe zum Erweichen des Heilmittels und keimtötende Mittel, die in geeigneten Mengen entsprechend dem wunschgemäßen "Puldersystem", zugesetzt werden, aufweist. In diesem Fall hat die so gebildete Suspension eine Viskosität von 50 bis 1.000 cps und einen pH-Wert von 5 bis 9.

Falls die Suspension durch Mischen der einzelnen Bestandteile in ihren bevorzugten Proportionen hergestellt wird, wird sie eine Viskosität im Bereich zwischen 100 bis 400 cps und einen pH-Wert im Bereich von 5,5 bis 7,5 haben. Diese Suspension wird in einen Aerosolbehälter mit einem Treibmittel wie z.B. verflüssigtem Kohlenwasserstoffgas oder Dimethyläther eingefüllt,

Mischen von 5 bis 60 Gew.-% mindestens einer hydrophoben, gepulverten Substanz mit einem pH-Wert im
Bereich von 5 bis 9;5 bis 80 Gew.-% eines 1 bis 7
C-Atome aufweisenden Alkohols und 5 bis 80 Gew.-%
Wasser mit 5 bis 40 Gew.-% eines Treibmittels
geringeren spezifischen Gewichts als das der Suspension geliefert wird.

Im allgemeinen ist die aus einer Mischung von Puder, Wasser, Alkohol und verflüssigtem Gas hergestellte Suspension aufgrund hoher Konzentration kondensiert. Dadurch werden die Redispersionseigenschaften zerstört und machen es unmöglich, die Suspension zufriedenstellend als Aerosol-Zusammensetzung zu versprühen, da eine Tendenz zum Verstopfen der Düse und ähnliches auftritt. Entsprechend der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann Wasser, Alkohol, Puder und ein verflüssigtes Gas (Treibmittel) dazu verwendet werden, eine zufriedenstellende Zusammensetzung herzustellen, die die oben beschriebenen Nachteile der Zusammensetzung nach dem Stand der Technik verhindert.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen und aus der nachfolgenden Beschreibung, in der Ausführungsbeispiele erläutert sind.

Die Erfindung betrifft also eine Puder-Aerosolzusammensetzung, die eine Suspension des gepulverten Materials, Alkohol, Wasser, entsprechend den Anforderungen beigefügtes Heilmittel und weitere Hilfs-Agentien mit einem Treibmittel gemischt aufweist. Die individuellen Einzelkomponenten werden im Folgenden der Reihe nach detailliert beschrieben, anschließend werden Beispiele bevorzugter Ausführungsformen, verglichen mit Vergleichsbeispielen, aufgeführt. Zuerst wird die "gepulverte Substanz" beschrieben.

Eine hydrophobe, gepulverte Substanz mit einem pH-Wert von 5 bis 9 und einer Partikelgröße von 70 bis 325 Mesh kann als gepulverte Substanz angesetzt werden. Eine oder mehrere Substanzen . der Gruppe bestehend aus Talkum, Celit, Kaolin, rotes Oxid (red oxide), Reisstärke, Bentonit und Aluminiumstearat kann als hydrophobes Pulver eingesetzt werden. Da der pH-Wert dieser Pulverarten normalerweise über 5 liegt, kann jedes Pulver mit einem pH von über 10 verwendet werden, nachdem es einer Säurebehandlung zur Reduktion des pH-Wertes auf den Bereich zwischen 5 und 9 unterworfen worden ist. Die Verwendung eines hydrophoben Pulvers, das sich nicht in dem pH-Bereich zwischen 5 und 9 bewegt, ist für das Aerosolsystem nicht wünschenswert, da das Pulver im Aerosolbehälter agglomeriert und das Ventil verstopft. Derartige hydrophobe Pulver, die aus dem Bereich des pH-Wertes 5 bis 9 fallen, können nichtdestoweniger verwendet werden und liefern eine stabile Suspension, wenn die Hilfe eines oberflächenaktiven in Anspruch genommen wird. Das ist jedoch nicht wünschenswert, da beim Sprühen des Aerosols Schaumbildung auftritt und der Verbraucher von der Anwendung abgeschreckt wird.

Der wünschenswerte Puder-pH-Wert ist also auf den Bereich zwischen 5 und 9 aus dem Grund begrenzt, weil dieser ein pH-Bereich ist, indem das Pulver zufriedenstellend dispergiert und von der Agglomeration

Beispiel	Art der Zusammensetzung
1	Puder
2	Puder
3	Puder
4	Puder
5	Puder
6	Puder
7	Puder
8	Puder
9	dermatologisches Heilmittel
10	Antitranspirant
11	dermatologisches Heilmittel
12	Antitranspirant
13	Wasserek zem-Heilmittel
14	dermatologisches Heilmittel
15	Trockenshampoo
16	Antitranspirant
17	Wasserek zem-Heilmittel
18	Puder
19	Puder
20	Puder
21	Puder
22	Puder
23	Puder
24	Puder
25	Puder
26	dermatologisches Heilmittel
27	Antitranspirant
28	dermatologisches Heilmittel
29	Antitranspirant
30	Wasserek zem-Heilmittel
31	dermatologisches Heilmittel
32	Trockenshampoo

- 9 -

Beispiel	Art der Zusammensetzung
33	Antitranspirant
34	Wasserekzem-Heilmittel
35	Antitranspirant
36	Trockenshampoo
37	Trockenshampoo
38	dermatologisches Heilmittel
39	Schuh-Deodorant
40	Wasserekzem-Heilmittel
41	Puder
42	Puder

In der oben stehenden Tabelle repräsentieren die Beispiele 18 bis 42 erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die Beispiele 1 bis 17 wurden für Vergleichszwecke mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt. Die Redispersionseigenschaften der Beispiel repräsentieren die Dispersionseigenschaften, die beobachtet werden, nachdem die Zusammensetzungen für drei Monate bei einer Umgebungstemperatur von 45°C stehengelassen wurden,

das Zeichen bedeutet uniforme Dispersionseigenschaften, bedeutet hohe Agglomerationstendenz und X bedeutet, daß mindestens teilweise schwerwiegende Agglomeration auftritt.

- 11 /- 030010/0625

1	<i>15</i>														j)	[]	4	29	26	0	95) !					
21			25		2		0.5				30	30	,									-				9.5	100	©
20			25								30	30														1.5	100	0
19			23		5						30	30													12		100	0
13			25								30	30			-										15	-	100	0
12	18			2							25	08				0.1						,	_		20:9		100	×
16	18									1	35	2.5					0.1								20.9		100	×
15	18	-		5				2			30	28												0.1	16.9		100	×
14	18			5							30	2.5				÷						0.1			21.9		100	×
13	18			5				5			20	20							1						32		100	×
12	20			10			-		5		30		25.		0.2			0.3							9.5		100	×
11		20		10	1		2.5				25	25													16.5		100	abla
10	15			10		2.5					30		28								2				9.5		100	×
6	18			5							20	52					0.1			0.0					31		100	×
α'n	2.5			5		2.5		0.5	,		20	15		١.0		0.2				-					31.7		100	×

~													1					L1		L				1	-	ند ا — ا	<u>_</u>	
:ew8	34		18		,	7					25	30					0.1						-		0 00	50.7	100	0
(in	33	+	13	+		+			+	-	35	25						0.1							000	۲۰۰۶	100	0
	32	-	1.8		1,	7	+	,	7	-	30	28		1										0.1	,	10.9	100	0
	31.		18		,	4	+				30	25											0.1			21.9	100	0
	30	+	18		1	4		 	7	+	20	20		1						1					1	32	100	0
			20			10		1		1	30		25		- 1	0.2			0.3							9.5	100	0
	23			20	+	12		2.5			24.8	2,	1					0.2								16.5	100	0
	27		75	++		10	2.5				30		28	3								5_			- 1	9.5	100	0
	22		α	07		ν.					50	2,5	3					0.1			0.9					31	100	0
	2.5		20	3		5	2.5		0.5		20	,	7		0.1		0	• [31.7	100	0
	÷2	-	0.5	15		10					35	,	3													14.5	100	0
	23	-		- 	-		2.5	1		- -	20		,,,	۲)												22.5	100	0
	22	-		30	-		-	-			25				_		-		-						1	15	100	0

- 13 -

0 € %	77				2	c	77					30		25	0.2	0.2							-		17.1		100	(
(in Gew.	7 17			-	2	+	27	+	0.7	+	-	20		29		0.1									20.2	4	100	(
	7 07				77	+	25	-				20	22		-	0.2	-						-	-		27.8	001		0
	39 - 4	-		-	5	-	30	+	-			25	28		-	-	-	-	,	+					0	7.0	00	3	0
	38 3	-		-		$\left \cdot \right $	-	7				25	28		-		-	0.2	-	+		2				27.5	90	707	0
:	-	- -	-	-	~	2		1	-			25	-	+	-	-	- 1	2.0	+	+						15 A	1	001	0
	3.5	-	-	+		-			-	_	-	"	-		+	+	+	0.2	-	+	-	-		+	-	20,5	5.	8	0

- 14 -

0.9

÷ ; . 6 ;

Die in der vorstehenden Beschreibung sowie in den nachfolgenden Ansprüchen offenbarten Merkmale und Vorteile
der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen für die Verwirklichung der
Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.